LUBRICATION OIL COMPOSITION FOR METAL WORKING AND PRODUCTION THEREOF

Patent number:

JP1282295

Also published as:

US4900459 (A1)

Publication date:

1989-11-14

Inventor:

OMORI SHUNEI; KITAMURA NORIHIKO; KAWAMURA

MASUHIKO; DANNO ATSUSHI; SHIRAI TOKUO;

SUGIURA YUKIO; NAKANE MITSURU

Applicant:

TOYOTA CENTRAL RES & DEV;; NIPPON DENSO

CO;; TOYOTA CHEM ENG KK

Classification:

- international:

C10M141/10; C10N10/04; C10N10/14; C10N10/16;

C10N30/06; C10N30/08; C10N40/24

- european:

C10M141/10

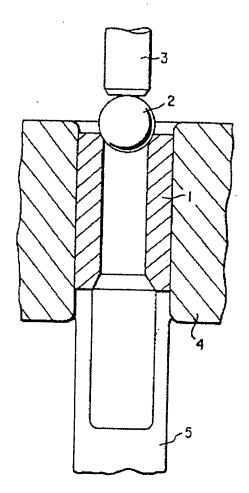
Application number: JP19880111257 19880507 Priority number(s): JP19880111257 19880507

Report a data error here

Abstract of JP1282295

PURPOSE:To obtain the subject composition effective in facilitating the plastic working of a metallic material simply by precoating and having decreased corrosiveness to iron-based material by compounding a mineral oil or a synthetic oil with a phosphoric acid ester, orthophosphoric acid and a metal phosphate.

CONSTITUTION: The objective composition can be produced by compounding a mineral oil and/or a synthetic oil with (A) >=0.1wt.% (preferably 0.5-5wt.%) of a phosphoric acid ester in terms of the concentration of P, (B) >=0.1wt.% (preferably 0.3-5wt.%) of orthophosphoric acid in terms of the concentration of P and (C) >=0.01wt.% (preferably 0.01-0.5wt.%) of a metal phosphate such as calcium phosphate, manganese phosphate, iron phosphate or zinc phosphate in terms of the concentration of P and dissolving the components A, B and C in the oil by heating at >=80 deg.C (preferably 100-200 deg.C).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Family list 4 family members for: JP1282295 Derived from 2 applications.

1 LUBRICATION OIL COMPOSITION FOR METAL WORKING AND PRODUCTION THEREOF

Inventor: OMORI SHUNEI; KITAMURA NORIHIKO; (+5) Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV; NIPPON

DENSO CO; (+1)

IPC: C10M141/10; C10N10/04; (+5)

EC: C10M141/10

Publication Info: JP1282295 A - 1989-11-14 JP2061567C C - 1996-06-10 JP5004437B B - 1993-01-20

2 Metal processing lubricating oil composition and process for producing the same

Inventor: OHMORI TOSHIHIDE (JP); KITAMURA

KAZUHIKO (JP); (+5) EC: C10M141/10 Applicant: TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP); NIPPON DENSO CO (JP); (+1)

TRC: C10M10E/74

IPC: C10M105/74

Publication info: US4900459 A - 1990-02-13

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本 国特 許 庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑩公開特許公報(A) 平1-282295

Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成1年(1989)11月14日

C 10 M 141/10

Ж

審査請求 有 請求項の数 2 (全8頁)

90発明の名称 金属加工用潤滑油組成物およびその製造法

> 创特 顧 昭63-111257

223出 頤 昭63(1988)5月7日

個発 明者 大 俊 英

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会

社豊田中央研究所内

⑫発 明 者 北 村 彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の 1 株式会

社豊田中央研究所内

の出 願 人 株式会社豊田中央研究

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の 1

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

の出 題 人 豊田ケミカルエンジニ

愛知県名古屋市中村区名駅 4 丁目 7 番23号

アリング株式会社

四代 理 人 弁理士 大 川 最終頁に続く

1. 発明の名称

勿出

願人

金属加工用潤滑油組成物およびその製造法 2. 特許請求の範囲

(1) 鉱油、合成油またはこれらの混合油と、り ん 敵 エ ス テ ル と 正 り ん 酸 お よ ぴ 金 属 り ん 酸 塩 と を 合有することを特徴とする金属加工用調滑油組成

(2) 鉱油、合成油またはこれらの混合油に、り ん 殻 エ ス テ ル を り ん ә 度 で 〇 . 1 賃 島 % 以 上 と 正 りん 競をりん 離度で 〇、 1 頭 園 % 以上と 金属りん 設温をりん頭度で0、01歳最%以上とを配合し、 80℃以上に加無することにより、りん数エステ ルと正りん酸と金属りん酸塩を溶解させることを 特徴とする金属加工用資滑油組成物の製造法。

3. 発明の詳報な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、塑性加工前に金属材料に進布するの みで企即材料の塑性加工を容易にし、かつ、低系 材料に対して腐敗性の低い高性能の潤滑油組成物

およびその製造法に関する。

【従来の技術】

従来、網の沿陶塑性加工の調清法として、下記 の方法が広く用いられている。

りん酸塩皮糖上に金属石けん皮膜を形成させる 潤滑法がある。この潤滑法が多用されている理由 はこの顕滑法により形成される皮膜が、加工性能 に使れているためである。例えば冷陶塑性加工品 に施した場合、金型とワークとの間の焼付き防止 に優れている。またこの質滑法は複雑な形状の物 や、加工条件の厳しい物にも適用できる。

上記以外の潤滑法として、ペースオイルに競賞 系 顜 加削、 りん 系 羅 加 削 も し く は ジ ア ル キ ル ジ チ オりん酸亜鉛 (ZnDTP)などを配合した市阪 または発表的の間滑油を使用する方法がある。こ の方法では、冷悶塑性加工を行うにあたり、上記 りん競塩皮吸上に金属石けん皮膜を形成する調剤 法のように、冷間塑性加工の前にワークに皮膜を 形成させておく必要がなく、冷悶量は加工的にペ ースォイルに鼠徴系諡加剤、りん系型加剤もしく

はジアルギルジチオりん酸亜鉛(27017)などを配合した潤滑油を加工部にスプレーなどは、味噌するだけでよい。したがって、この方法は皮膜とに金属石けん皮膜と形成させる潤滑法の周週点、すなわち、全冷間加工ラインを自動化できないとか、スラッジおよびスケールの除去および廃棄作業や金属石けん処理できるという長所を有する。

[発明が解決しようとする問題]

加工ラインでは、材料の切断と冷園塑性加工との 固で、かかる皮膜処理のために冷固塑性加工ライ ンの流れが中断してしまい、全冷間塑性加工ライ ンを自動化することができない。このことは、現 在の生産現場に課せられている、必要な品物を、 必要な類だけ、必要な時に供給するという感求に 対処するうえで大きな問題となっている。また、 りん 限 塩 皮 検 処 運 の 工 程 に お い て は 、 ス ラ ッ ジ お よびスケールが生成するため、これらの飲去およ び廃棄作業が必要である。更に、金銭石けん皮膜 処理の工程においても、金属石けん処理液の廃液 処理作業が必要である。それゆえ、りん酸塩皮製 上に金属石けん皮膜を形成させる環境法には、名 大な労力、軽費、時間を必要とするという個面点 がある。 ペースオイルに破黄系版加削、りん系版加削も

らない。このため、この饲滑法を用いた冷間塑性

ベースオイルに破貨系数加削、りん系数加削も しくはジアルキルジチオりん酸塩(ZnDTP) などを配合した 調視油を使用する方法は、冷間型 性加工を行った場合の焼付き防止性能、すなわち

加工性能が、りん酸塩上に金属石けんの皮膜を形成させる間滑法に比べてはるかに劣るという問題がある。それゆえ、この方法は、加工条件のおだやかなものにしか適用できないという欠点を有する。この方法による焼付き防止性能の低さは、加設および冷間塑性加工中に生成する反応皮膜や吸着膜だけに依存して焼付き防止が行われることに起因する。

材料表面に反応皮制や吸着調を生成し易い、無機酸や競性りん酸エステルなどの反応性の高い物質を配合した環境油がある。しかしながらこの種の物質は、生産現場のプレスおよびその周辺の装置の部品に一般的に用いられている鉄系の材料に対して腐性性が高いという性質を有しているという回知がある。

本発明は、繁雑な的知恵を必要とせず加工時に金属材料表面に連布するだけでよく、かつりん酸塩皮膜に金属石けん皮膜を形成させるのと同等もしくはそれ以上の、金属材料塑性加工を容易にし、鉄系材料に対して腐蚀性の低い高性性な金品加工

用調滑油組成物およびその製造方法の技術的課題を解決するものである。

[課題を解決するための手段]

本発明の金属加工用環構油組成物は、鉱油、合成油またはこれらの混合油に、りん酸エステルをりん液度で 〇・1 重量 % 以上と正りん酸をりん液度で 〇・1 % 重量 % 以上配合し、 8 〇 ℃ 以上に加熱することにより、 りん酸エステルと正りん酸と金属りん酸塩を溶解したものである。

本乳別の核油、合成油またはこれ等の混合油は本組成物の主要成分(ベースオイル)となるものである。

りん 酸エステルとしては、トリアチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、ジオチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、モノアチルホスフェート、モノデシルホスフェートも開始であるオクチルアシッドホスフェート、デシルアシッドホスフェート、デシルアシッドホスフェート、オレィ

ルアシッドホスフェート 等を使用することができ る。

また、正りん酸は通常の市販品である水溶液でよく、水分量は問わない。

また金属りん融塩としては、りん酸カルシウム。 りん酸マンガン、りん酸鉄、りん酸亜鉛などが使 用できる。

また危風りん酸塩の配合量がりん濃度で O . O 1 通風%以下では腐蚀抑制効果が低く、 O . 5 重

て、 電加剤の溶解性を改善するための相容剤、分散性を向上させるための分散剤、 潤滑油組成物の 然安定性を向上させるための 酸化防止剤を配合し てもよい。

〔見明の作用〕

本発明で使用される正りん酸は水溶液である。したがって、りん酸エステルと正りん酸とをベースオイルに加えただけの間滑油組成物は不均一的酸となる。そして、りん酸エステルは主に油相に、近りん酸は主に水相に溶解している。それゆえ、りん酸エステルと正りん酸との相互作用は小さい。

りん数エステルと正りん酸との会合体は、遊離

最%以上となると加工性能が低下して好ましくない。

上記りん蔵エステル、正りん酸および金融りん は、80℃以上であり、好ましくは100~20 ○℃の範囲である。加熱処理の時間は加熱温度に 依存して決まり、高温であれば期時間でよく低温 では長時間必要であるが、最低度3分以上、好ま しくは15分以上必要である。加熱温度が80℃ 以下および加熱時間が3分以下では性能の向上が 小さい。加熱協度が200℃を超えるとベースオ イルが鉱油の場合ペースオイルの劣化を生じるよ うになり、また、性能ももはや向上しないため軽 済面からも好ましくない。 加熱処理中、撹拌機等 により掟拌しても、また静置してもよいが、密閉 系よりも開放系である方が望ましい。加熱処理後 未溶解の金属りん間塩が、残存する場合にはろ過 により取除く、その後は、手法を限定せず整備に まで冷却すればよい。

なお、本発明の調滑油組成物には、必要に応じ

のりん酸エステルおよび正りんとは、解に大きい。したがって、りん酸に比べて、りんをたける反応性が著しく大きい。したがって、りん酸エステルおよび正りんをでつる。一つ、加熱処理を施した本発明の数値を数がしたない。は対料の表面には行いないでは、対料表面に使用があると、対対の表面にはなる。

切られる反応皮数は、従来の途布型の潤滑油組成物とか単にベースオイルにりん酸エステルおよび正りん酸を混合しただけの潤滑油組成物によって得られる反応皮膜に比較し冷間要性加工における潤滑性が優れている。

[親明の効果]

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

第 1 表

		加熱条件	
NO.	版加削組成(りん濃度、wt%)	19 08	断细
	·	(70)	(hr)
1	オレイルアシッドホスフェート(1).	80	3
	正りん歳(0.5)、りん脓カルシウム(0.02)	1	
2	オレイルアシッドホスフェート(1).	80	3
	正りん酸(〇、5)、りん酸マンガン(〇、〇2)	1	l
3	オレイルアシッドホスフェート(1)。	80	3
	正りん敵(〇.5)。りん酸鉄(〇.71)	İ	
4	オレイルアシッドホスフェート(1)。	110	3
	正りん讃(O. 5), りん殷亜鉛(O. 13)	1	
5	オレイルアシッドホスフェート(1)。	110	3
	正りん数(0.5)	1	}
6	オレイルアシッドホスフェート(1),	-*	-
	正りん酸(O, 5)	1	
7	オレイルアシッドホスフェート (1)	 -	 _
8	iEりん樹 (O. 5)		

米加州和田廿七

(以下众白)

[实施例1]

4 0 でにおいて 9 6 c c S t の助粘度を有するパラフィン系は油と、りん酸エステルとしてオレイルアシッドホスフェートおよび正りん酸を使用し、金属りん酸塩にはりん酸カルシウム、りん酸マンガン、りん酸鉄およびりん酸亜鉛を使用し、第1 表に示す No. 1 からNo. 8 の8 種類の関情は組成物を調製した。なお、第1 表中の括弧中の段字は重量%で示したりん濃度であり、それらのりん濃度になるように上記りん酸エステルおよび正りん濃を配合したものである。

大に、これらの関係協組成物によって努られる付き皮膜または/および反応皮膜の超遊性能をポール通し試験によって評価した。第1回にポール通し対験に使用した装置の構成を示す。この設理は内周径30mmの周週孔をもつ高速度工具探報のダイス4の関通孔中に外周径30mmで内周径の異なる視々の顕伏は散片1を記置し、異過孔の一端にカウンタバンチ5を他端に直径の異なるポール2を記載し、250トンのナックルジョイントブ

レスでボール 2 を試験片 1 の中心孔中に圧入し、ボール 2 と試験片 1 との焼付き程度を試験するものである。試験片 1 としては第 2 表に示す、機械構造用炭素調(S 1 0 C) 製の内局径が 1 4 . 5 O mmの 2 種類の試験片を使用し、各試験片の表面に第 1 表に示した各類別の試験片を使用し、各試験片の表面に第 1 表に示した。ボール 2 と で 和 2 と り で 4 6 mmの 軸受用類(S U J 2)製の 3 種類のボールを使用した。そ 0 で 2 表のごとく和よび 1 つ の 4 に 1)を第 2 表のごとくもわせることにより、減 画 準 (R)

第 2 表

di (nea)	db (=)	R (%)	di (ma)	db (m)	R (%)
	15.88	4		15.88	6
15.0	16. 67	8	14.5	18.67	10
	17. 46	12	1	17.46	14

d b: ボール直径 d l: 試験片内径

R : 該版序 (R-((db*-di*)/(30*-di*))×100]

第3表

对价油相成物	ボール通し試験結果:Rmax、%
No. 1	12
2	12
3	12
4	12
5	12
6	8
7	4
8	4
比較例1	8 -

PMA(X 線マイクロアナライザ)による元素の 定量分析結果を示す。検出元素は、りん、徴素お よび亜鉛である。

第4表の結果から、本発明の加熱処理を施した もの(No、4,5)は加熱処理をしないもの (No.6)に比べて、加工物表面におけるりん 融鉄が主成分と考えられる反応皮膜の生成量が著 しく多いことがわかる(りん、酸素の量が多い)。 この様に加熱処理を適した調滑油の高い反応性 (加熱処理により生成したりん酸エステルと正り ん酸との会合体に起因する)が優れた加工性能に な与していることは明らかである。 また、本発明 の頑滑油相成物であるりん酸亜鉛を配合したもの (No、4)において亜鉛はほとんど検出されて いない。したがつて、加工時のような短い反応時 間内においては、りん関亜鉛つまり金属りん数塩 は鉄姿面との反応にあまり関与せず、りん酸エス テルおよび正りん酸による有効な仮応皮膜のりん 敵鉄生成反応を阻害しないことが分る。

〔灾选例2〕

R m a x の値が大きい類滑油組成物ほど敬道性能が高いことを意味する。なお、試験温度は整備である。

また比較例1の市販品に比べても明らかに加工性能が個れていることがわかる。

解 4 表に、ポール通し試験後の試験片表面の E

第 4 表

	元素のX額強度比。%		
四/	りん	数条	亜角
No. 4	0.61	5.99	0.04
5	0.63	8. 22	0
Ð	0.18	1. 71	0
7	0.01	0. 10	0
8	0.04	0. 10	0

第 5 表

哲捐他机成物	数片の重量変化。 1 約/cm²	鉄片の製面状態 *	改善度のランク
No. 1	+2. 23	×	2/5
2	+0.74	×	2/5
3	+0.33	0	4/5
4	+0.35	0	4/5
5	-0.89	×	0/5
比较例1	-0.94	×	0/5
	(武) (100) (100)		<u> </u>

1 +:重度增加,一:重量減少

² ○: 穏やか、△: 若干の荒れ有り、×: 撒しい荒れ有り

3 ランク 5/5: 鉄片の壁型変化なく、鉄面状曜も変化なし

4/5: 数片の重量は増加し、表面状態も穏やか 3/5: 数片の重像は増加し、表面に若子の荒れ有り 2/5: 数片の重量は増加し、表面に微しい荒れ有り 1/5: 数片の質量は減少し、表面に微しい荒れ有り

0/5: 鉄片の重量は減少し、表面に有れ料り

第1表に示した面滑めの鉄系材料に対する腐熟性を静的腐熟試験によって検討した。

これは、試料油にSPCC製の鉄片を静かに浸漬して1週間保ち、鉄片の質量変化および表面状態の変化を視察するものである。試料油の量に対する鉄片の表面積の比率は、試料油10、当たり鉄片の、37g。である。また、恒温槽内で試験することにより、試料油および鉄片の温度を一定に保った。

第 7 姿

No.		加熱条件		
	塚加剤組成(りん濃度, W 1%)	協成	时趋	
9	#1/2 # P2 104 77	(3)	(hr)	
•	オレイルアシッドホスフェート (1).	80	3	
	正りん酸(0.5).りん酸飲(0.03)	1		
10	オレイルアシッドホスフェート(1)。	80	.3	
	正りん酸(O. 5), りん酸飲(O. 0.6)].		
11	オレイルアシッドホスフェート (1),	80	3	
	正りん酸(O. 5), りん酸鉄(O. 08)		3	
3	オレイルアシッドホスフェート (1)	80	3	
	正りん酸(0.5), りん酸数(0.11).		5	
12	オレイルアシッドホスフェート(1),	80	3	
	正りん酸 (O. 5), りん酸鉄 (O. 15)		J	

第 8 張

THE PARTY OF THE P	ボール道し試験結果	(海食試験結果) ()				
词词训制成物	Rmax, %	政庁の領価変化。 mg/cm ²	鉄片の 装飾状態	改善度の ランク		
NC. 9	12	+0.25	×	2/5		
10	12	+0.30	Δ	3/5		
11	12	+0.49	Δ	3/5		
3	1 2	+0.33	0	1/5		
12	8	+'0. 28	3	4/5		

非無過度:25℃

第 6 表

	元》	のX脚強度比。	%
和滑油和成物	りん	設索	亜鉛
No. 4	2.43	21.5	1.32
5	3.70	27.4	0

を配合したもの(No、4)は表面状態も穏やかである。したがって、りん酸エステル、正りん酸を配合したものに更に金属りん酸塩を配合することによつて、鉄系材料に対する腐敗性が改善されることは明らかである。

第6 表に、静的腐蝕試験後の試験片裏面のEP MAによる元素の定量分析結果を示す。検出元素 は、りん、酸素および亜鉛である。

第6数の結果から、本発明の復情 抽組成物であるりん 改亜的を配合したもの(NO.4)はりん酸亜鉛を配合していないもの(NO.5)と異なり、りん、と酸素のみならず亜鉛も検出されている。したがって、反時回油と鉄片とが接触する場合には、りん酸亜鉛つまり金属りん酸塩は鉄表面

と反応に関与して油中に溶解もしは脱落しにくい 安定な皮膜を生成し、それによって腐敗を抑制す ることが分る。

[実施例3]

実施例1と同じ鉱油に、りん酸エステル、正りん酸なよび金属りん酸塩を配合し、加熱・かくはんするこによって、第7名に示す資油油を作製した。りん酸エステルとしてはオレイルアシッドホスフェートを、また金属りん酸塩としてはりんか数ないでであり、りん酸飲の配合量を変化させた。

第7表に示した調情抽の加工性能を実施例1と 四線にボール通し試験によって評価した。その指 集を第8表に示す。

第8 表の結果から、りん腰数をりん数度出り、 0 3 重量%と極少量配合しただけでも(No.9) 数片の追踪は減ることがなく腐敗性が改善されている。また、配合量が増えるに伴い表面状態もほ やかとなり腐蚀性はより抑制されていることがわ

かる。しかし、配合量をあまり増やし過ぎるとN 12のりん函数がりん濃度で0.15型量% の毎合のようにボール通し試験においてRmax - 8 %と加工性に低下をきたすことになる。した がつて、餌滑油が適用される状況、つまり潤滑油 に要求される性能および用途に応じて金属りん数 塩の配合量を選定する必要がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、ボール通し試験に使用した型の構成の 厳略を示す断面図である。

1 … 試験片

2 … ボール

3 … パンチ

4…ダイス

5 … カウンターパンチ

特許出顧人 株式会社豊田中央研究所

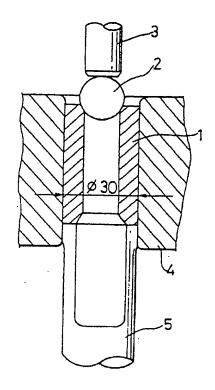
> 周 日本電藝株式会社

凮 豊田ケミカルエンジニアリング

株式会社

并理士 代理人 大川 宏

第1図



第1頁の続き

®int. Cl. ⁴ 識別記号 庁内整理番号 //(C 10 M 141/10 137:04 C 10 N 10:16 30:06 30:08 40:24

Z-8217-4H

@発 明 者 Ш 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の 1 株式会 村 益 彦 社費田中央研究所内 ⑫発 明 署 3 野 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会 敦 社费田中央研究所内 ⑫発 明 者 白 井 徳 雄 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内 ⑫発 明 者 杉 浦 幸 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内 夫 個発 明 者 ф 愛知県名古屋市中村区名駅 4 丁目 7 番23号 豊田ケミカル 充 エンジニアリング株式会社内

(自発)

平成元年 3月31日

特许疗质官 古

1.事件の表示

昭和63年特許順第111257号

2. 発明の名称

金属加工用額滑油組成物およびその製造法

3、 補正をする者

寡件との関係 特許出願人 愛知県愛知郡長久手町大学長歌字機道 4 1 番地の 1

(360) 株式会社 豐田中央研究所 代表取締役 小 松 豊 爱知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(426)日本运转株式会社

代表看 田 中 太 郎 爱知県名古閩市中村区名駅四丁目7番23号 豊田ケミカルエンジニアリング株式会社

取締役社長 小 田



- (6)明細書第19頁第6行の「試料施10.当 たり」を「試料油10当たり」に補正する。
- (7)明報書第19頁第13行の「である。比較 例1では、」を「である比较例1では、」に雑正
- (8)明磁銀界22頁第14行の「評価した。」 の後に「また、鉄に対する腐蝕性を実施例2と同 後に野的腐熟試験によって評価した。」を挿入す ٥.

以上

- 4. 代理人
- 〒 450愛知県名古鑑市中村区名駅3丁目3番の4 児玉ピル(僧話く 052 > 583-9720) **弁理士(8177) 大川**



5. 福正の対象

明複盤の発明の詳報な説明の概

- 6. 瀬正の内容
- (1) 明和日第2頁第17行の「形成する位置」 を「形成する資情」に補正する。
- (2) 明和国第6頁第7行の「〇、1%重量%以 上」を「〇、1歳最%以上」に補正する。
- (3) 明細編第16頁第9行の「正りん酸とを周 様に配合し加熱処理を施したもの(NO、5)と、 」を「正りん觀とを配合し加熱処理を繰したもの (No、5) と関様に、」と補正する。
- (4) 明細信第17頁第18行の「正りん数によ の 有効な反応機関の」を「正りん酸による順進性 。 能に有効な反応機関の」に補正する。
- (5)明制量第18頁第20行の「表面に有れ有 り」を「表面に荒れ有り」に補正する。